

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 11-014561

Date of Publication of application : 22.01.1999

APPARATUS AND METHOD FOR MEASUREMENT OF X-RAYS

PROBLEM TO BE SOLVED: To shorten the time for the measurement of an X-ray reflectance and for the measurement of a locking curve and to realize the measurements by an X-ray measuring apparatus whose constitution is simple.

SOLUTION: An X-ray measuring apparatus is constituted so as to be provided with an X-ray source 1 which radiates divergent X-rays, with a curved monochromator 2 by which the divergent X-rays radiated from the X-ray source 1 are made monochromatic without being made parallel, with a sample base on which a sample S is arranged in the nearly converging point of the X-rays reflected by the curved monochromator 2 and with an X-ray detector 3 which detects the X-rays reflected by the sample S. Then, the divergent X-rays which are radiated from the X-ray source 1 are made incident on the curved monochromator 2 so as to be made monochromatic without being made parallel, the X-rays which are reflected from the curved monochromator 2 are made incident on the sample S at a low angle on the nearly converging point of the X-rays, and the X-rays reflected by the sample S are detected.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-14561

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 1 N 23/20

G 0 1 N 23/20

23/201

23/201

G 2 1 K 1/06

G 2 1 K 1/06

M

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-308339

(22) 出願日 平成9年(1997)11月11日

(31) 優先権主張番号 特願平9-112871

(32) 優先日 平9(1997)4月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000250339

理学電機株式会社

東京都昭島市松原町3丁目9番12号

(72) 発明者 菊池 哲夫

東京都昭島市松原町3-9-12 理学電機

株式会社内

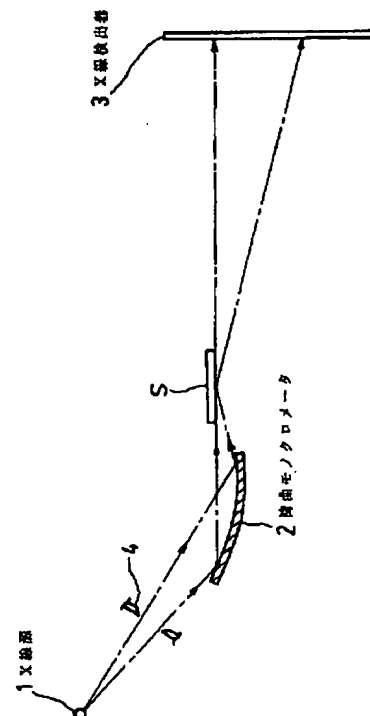
(74) 代理人 弁理士 山本 寿武

(54) 【発明の名称】 X線測定装置およびその方法

(57) 【要約】

【課題】 X線反射率測定やロッキングカーブ測定の時間短縮を図るとともに、簡易な構成のX線測定装置でそれらの測定を実現する。

【解決手段】 発散X線を放射するX線源1と、X線源1から放射された発散X線を平行化することなく単色化して反射する湾曲モノクロメータ2と、該湾曲モノクロメータ2で反射したX線のほぼ収束点に試料Sを配置する試料台と、試料Sで反射したX線を検出するX線検出器3とを備えた構成とする。そして、X線源1から放射される発散X線を、湾曲モノクロメータ2に入射させて平行化することなく単色化するとともに、湾曲モノクロメータ2から反射したX線を、該X線のほぼ収束点上で低角度に試料Sへ入射し、かつ試料Sで反射したX線を検出する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 X線を試料に入射し、試料で反射したX線を検出するX線測定装置において、

発散X線を放射するX線源と、前記X線源から放射された発散X線を平行化することなく単色化して反射する湾曲モノクロメータと、該湾曲モノクロメータで反射したX線のほぼ収束点に試料を配置する試料配置手段と、前記試料で反射したX線を検出するX線検出手段とを備えたことを特徴とするX線測定装置。

【請求項 2】 請求項 1 記載のX線測定装置において、前記湾曲モノクロメータから試料に入射させるX線の入射角度を、X線反射率測定に必要な低角度範囲に設定したことを特徴とするX線測定装置。

【請求項 3】 ブラッグ角が既知の基板結晶上に成長させた混晶膜または超格子構造を有する試料を測定対象として、ロッキングカーブ測定を実施するための請求項 1 記載のX線測定装置において、前記湾曲モノクロメータから試料に入射させるX線の平均入射角度を、前記既知のブラッグ角付近に設定したことを特徴とするX線測定装置。

【請求項 4】 X線を試料に入射し、試料で反射したX線を検出するX線測定方法において、発散X線を湾曲モノクロメータに入射させて平行化することなく単色化するとともに、前記湾曲モノクロメータから反射したX線を、該X線のほぼ収束点上で試料へ入射し、かつ前記試料で反射したX線を検出することを特徴とするX線測定方法。

【請求項 5】 請求項 4 記載のX線測定方法において、前記湾曲モノクロメータから試料に入射させるX線の入射角度を、X線反射率測定に必要な低角度範囲に設定したことを特徴とするX線測定方法。

【請求項 6】 請求項 4 記載のX線測定方法において、ブラッグ角が既知の基板結晶上に成長させた混晶膜または超格子構造を有する試料を測定対象とし、前記湾曲モノクロメータから試料に入射させるX線の平均入射角度を、前記既知のブラッグ角付近に設定したことを特徴とするX線測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、X線を試料に入射し、試料で反射したX線を検出することにより、試料を非破壊で分析するためのX線測定装置およびその方法に関し、例えば、X線反射率測定やロッキングカーブ測定に好適なX線測定装置およびその方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

X線反射率測定

X線を用いた測定方法として、X線の鏡面反射現象を利用して試料の物性を評価するX線反射率測定方法がある。このX線反射率測定方法は、特に薄膜の厚さや、薄

膜表面の粗さ、薄膜と基材との間の界面の粗さ、薄膜の密度等を測定するのに適している。このX線反射率測定方法の原理は、以下のとおりである（図7～図10参照）。

【0003】 図7において、表面が平坦な物質101の表面すれすれにX線を入射、すなわち低角度 θ からX線を入射すると、臨界角度以下では全反射を生じる。この臨界角度は非常に小さく、例えばCu K α のX線に対し、Siやガラス板では0.22°、Niでは0.42°、そしてAuでは0.57°である。

【0004】 この臨界角度は、物質の電子密度に依存して変化する。X線の入射角度がこの臨界角度よりも大きくなるにしたがって、X線は次第に物質中へ深く入り込んでいく。そして、理想的な平面をもった物質では、図8に曲線Aで示すように、臨界角度を θ_c 以上の角度で、X線反射率が θ^{-2} （ θ はX線入射角）に比例して急激に減少する。さらに、物質の表面が粗れていると、減少の程度は破線Bで示すように一層大きくなる。図の縦軸において、 I_0 は入射X線強度であり、 I は反射X線強度である。

【0005】 図9に示すように、このような物質を基板101として、その基板101上に電子密度の異なる別の物質を均一に積層して薄膜102を形成する。そして、X線を低角度で入射すると、基板101と薄膜102との間の界面、および薄膜102の表面で反射したX線が、互いに強めあったり弱めあったりする。その結果、図10に示すように、反射率曲線にX線の干渉による振動パターンCが現れる。

【0006】 この振動パターンCの周期から、薄膜102の厚さを決定でき、また振動パターンCの振幅の角度依存性から、表面および界面の情報が得られる。さらに、振動パターンの周期と振幅の両方を併せて検討することにより、薄膜102の密度が求められる。通常のX線反射率測定では、図8および図10において、横軸 2θ に関しては、0°～5°程度、広い範囲の場合で0°～10°の範囲で測定される。

【0007】 図11は、上述したX線反射率測定の原理を用いた従来のX線測定装置（X線反射率測定装置）を示す平面図である。このX線反射率測定装置では、X線源110から放射されたX線を、モノクロメータ111により単色平行X線に変換し、試料Sに低角度で入射させる。試料Sに入射したX線は、その入射角 θ に応じて 2θ の角度に反射する。このように試料Sで反射したX線をX線検出器112で検出して、入射角 θ 毎の反射率を求める構造となっている。

【0008】 この種のX線反射率測定装置は、入射角度 θ を微小単位で変更しながら反射率の測定を行なっていく。このため、同装置はゴニオメータ113を備えており、このゴニオメータ113により試料Sを微小角度単位で回転し、試料Sに対するX線の入射角度 θ を変更し

ている。

【0009】ロッキングカーブ測定

また、X線を利用した他の測定方法に、ロッキングカーブ測定がある。このロッキングカーブ測定は、例えば、基板結晶にエピタキシャル層等の混晶膜を成長させた試料や、基板結晶上に異種の単結晶薄膜の組を周期的に積層させた構造（超格子構造）の試料について、基板結晶上に成長させた混晶膜や超格子構造の格子定数等を分析する方法として知られている。

【0010】図12は、ロッキングカーブ測定に用いられている従来のX線測定装置を示す図である。このX線測定装置では、X線源210から放射されたX線を、第一結晶と称するモノクロメータ211により単色平行X線に変換し、試料Sに入射させる。そして、試料Sを入射X線に対して微小角度 ω だけ揺動させて、この微小角度 ω の範囲で試料Sに対するX線の入射角度を変化させる。

【0011】このように試料Sに対するX線の入射角度を変化させると、入射角度が基板結晶のブラッグ角と一致したときにその基板結晶でX線が反射（回折）し、一方、入射角度が混晶膜や超格子構造のブラッグ角と一致したときにその混晶膜や超格子構造でX線が反射（回折）する。これら基板結晶および混晶膜や超格子構造から反射したX線をX線検出器212で検出し、X線の入射角対強度のプロファイルを求めることにより、図13に示したようなロッキングカーブが得られる。

【0012】このロッキングカーブには、基板結晶のピークプロファイルI_oと混晶膜や超格子構造のピークプロファイルI_pとがそれぞれ分離して現れる。このうち、基板結晶に関するピークプロファイルI_oの現れるX線入射角度（ブラッグ角）が既知であるとする、その基板結晶に関するピークプロファイルI_oの現れるX線入射角度と、混晶膜や超格子構造に関するピークプロファイルI_pの現れるX線入射角度との差 $\Delta\theta$ により、相対的に混晶膜や超格子構造の格子定数を求めることができる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

X線反射率測定

上述したように、従来のX線反射率測定装置は、試料Sに対するX線の入射角度 θ を変更するために、ゴニオメータ113を備えていた。このゴニオメータ113は、非常に狭い角度範囲の中で試料Sを微小角度単位で高精度に回転させなければならず、例えば、10⁻³°程度の精度が要求される。このようなゴニオメータ113は、構造的に極めて高精度な加工が要求され、製作コストが高価格となる。しかも、そのように微小角度単位で駆動制御するには、煩雑な制御プログラムが必要となるため、操作にもある程度の習熟が必要であった。

【0014】また、試料Sに対するX線の入射角度 θ を

微小角度単位で変更し、各入射角度毎に反射X線を検出する操作を繰り返していくので、測定時間が長くなるという欠点があった。例えば、本出願人は同様な構造のX線反射率測定装置を従来より製造しているが、同装置（商品名：GXR²）でX線反射率測定を実施した場合、20分～2時間の測定時間を必要とする。

【0015】ロッキングカーブ測定

上述したように、ロッキングカーブ測定を実施する従来のX線測定装置は、入射X線に対して試料Sを微小角度 ω だけ揺動させるために、精密な揺動機構を備える必要があり、製作コストが高価格となる欠点があった。また、試料Sを揺動させながら測定を行なうために、その動作時間（すなわち試料をスキャンする時間）として、少なくとも数分の測定時間が必要であった。

【0016】この発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、構造が簡易で設備コストの低価格化を実現するとともに、測定時間を大幅に短縮することができるX線測定装置の提供を目的とする。また、測定時間を大幅に短縮することができるX線測定方法の提供を目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためにX線測定装置に係る本発明は、X線を試料に入射し、試料で反射したX線を検出するX線測定装置において、発散X線を放射するX線源と、X線源から放射された発散X線を平行化することなく単色化して反射する湾曲モノクロメータと、該湾曲モノクロメータで反射したX線のほぼ収束点に試料を配置する試料配置手段と、試料で反射したX線を検出するX線検出手段とを備えている。

【0018】また、X線測定方法に係る本発明は、発散X線を湾曲モノクロメータに入射させて平行化することなく単色化するとともに、湾曲モノクロメータから反射したX線を、該X線のほぼ収束点上で試料へ入射し、かつ試料で反射したX線を検出することを特徴としている。

【0019】湾曲モノクロメータに発散X線を入射させると、平行化させることなく単色化したX線が反射してくることが知られている。本発明は、この湾曲モノクロメータの特性をX線測定に利用したものである。すなわち、湾曲モノクロメータから反射してきたX線を、該X線のほぼ収束点上で試料に入射させると、ある角度範囲のX線を同時に試料へ入射させることができる。したがって、試料からはX線の入射角度範囲に応じて、ある角度範囲にX線が反射する。このように試料から反射してきたある角度範囲内のX線を検出することにより、X線反射率測定やロッキングカーブ測定を短時間で実行することができる。

【0020】この発明のX線測定装置を用いて、X線反射率測定を実施する場合には、湾曲モノクロメータから試料に入射させるX線の入射角度を、X線反射率測定に

10

20

30

40

50

必要な低角度範囲に設定すればよい。また、ブラッグ角が既知の基板結晶上に成長させた混晶膜または超格子構造を有する試料を測定対象として、ロッキングカーブ測定を実施する場合は、湾曲モノクロメータから試料に入射させるX線の平均入射角度を、上記既知のブラッグ角付近に設定することが好ましい。このように設定することにより、ブラッグ角が既知の結晶から反射（回折）してきたX線のピークプロファイルを基準として、混晶膜や超格子構造から反射（回折）してきたX線のピークプロファイルを同時に得ることができる。なお、ブラッグ角とは、結晶格子面でX線の回折現象が生じる角度（X線の入射角度）をいう。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図1はこの発明の実施形態に係るX線測定装置の平面構成図である。同図に示すように、本実施形態のX線測定装置は、X線源1、湾曲モノクロメータ2、試料配置手段としての試料台（図示せず）、およびX線検出器3を備えている。なお、4はX線源1から放射された発散X線の発散角を調整するスリットである。

【0022】湾曲モノクロメータ2は、入射したX線を単色化して反射する機能を有している。すなわち、湾曲モノクロメータ2にX線を入射させると、同モノクロメータ2を構成する結晶材料に応じた特性X線（例えば、 $K\alpha_1$ ）が反射して得られる。この湾曲モノクロメータ2は、例えば α -水晶、Si、Geなどのほぼ完全な結晶材料を薄くスライスした後、表面を鏡面研磨し、かつ所定の曲率に湾曲成形して製作することができる。湾曲モノクロメータ2は、一般にヨハンソン型とヨハン型の2種類が知られている。

【0023】図2はヨハンソン型湾曲モノクロメータを示す平面構成図である。ヨハンソン型湾曲モノクロメータ2'は、同図に示すように半径Rのローランド円（集中円）10に沿って表面を湾曲させるとともに、結晶内部の格子面が半径2Rの曲率で湾曲した構造となっている。このヨハンソン型湾曲モノクロメータ2'は、ローランド円10上に設定した任意の地点に発散X線の焦点Pを配置して該発散X線を表面に照射すると、単色化された発散X線を所定の角度で反射する。そして、反射したX線は、ローランド円10上の所定地点（収束点Q）に収束する。

【0024】一方、図3はヨハン型湾曲モノクロメータを示す平面構成図である。ヨハン型湾曲モノクロメータ2''は、同図に示すように半径Rのローランド円10に対し、表面を半径2Rの曲率で湾曲させた構成となっている。結晶内部の格子面は、表面と平行に配置しており、したがって格子面も半径2Rの曲率で湾曲している。このヨハン型湾曲モノクロメータ2''は、ローランド円10上に設定した任意の地点に発散X線の焦点Pを

配置して該発散X線を表面に照射すると、単色化された発散X線を所定の角度で反射する。反射したX線は、所定地点（収束点Q）に収束するが、一点には収束せず広がりをもつ。しかし、この広がりX線発散角の小さな範囲では僅かであり、実用上何ら障害とはならない。

【0025】上述した湾曲モノクロメータ2において、入射X線と反射X線の光路長が等しい配置の場合は対称反射となるが、湾曲モノクロメータ2を入射X線の焦点Pに近づけ、反射X線の光路長を長くとりたいこともある。このような非対称反射を得るためには、図4に示すように、結晶格子面2aを表面に対し δ （ $\delta < \theta$ ）だけ傾斜させればよい。なお、 θ は結晶格子面に対するX線の入射角である。このように構成することで、焦点Pから湾曲モノクロメータ2の入射点Oまでの距離PO、および入射点Oから収束点Qまでの距離OQは、それぞれ次のようになる。

$$PO = 2R \sin(\theta - \delta)$$

$$OQ = 2R \sin(\theta + \delta)$$

【0026】X線源1には、発散X線を放射するX線管を用いる。このX線源1は、例えば0.1mm程度以下の微小焦点のものが好ましい。X線源1から放射される発散X線の焦点Pは、上述したように湾曲モノクロメータ2のローランド円10上に配置する。なお、X線源1から放射される発散X線の焦点Pが大きい場合は、同X線源1の前方にスリットを配置して、微小焦点を形成してもよい。この場合、スリットを湾曲モノクロメータ2のローランド円10上に配置する。

【0027】試料Sは、図示しない試料台に装着し、湾曲モノクロメータ2で反射したX線の収束点Qに試料面を配置する。図5の(a)に示すように、湾曲モノクロメータ2から反射してきたX線光路の一侧縁に対し、試料表面Saを平行に配置した場合は、試料表面Saから入射X線の収束角 Ω までの低角度領域（ $0^\circ \sim \Omega$ ）で、X線反射率測定を同時に行なうことができる。また、図5の(b)に示すように、湾曲モノクロメータ2から反射してきたX線光路の一侧縁に対し、試料表面Saを ε だけ傾斜させた場合は、試料表面Saを原点（ 0° ）として $\varepsilon \sim \Omega$ の低角度領域で、X線反射率測定を同時に行なうことができる。

【0028】既述したように、物質にX線を入射させたとき全反射を生じる臨界角度は非常に小さく、例えばCu $K\alpha$ のX線に対し、Siやガラス板では 0.22° 、Niでは 0.42° 、そしてAuでは 0.57° である。したがって、試料Sに照射するX線の収束角 Ω は、 1° 程度あれば十分にX線反射率測定を実施できる。湾曲モノクロメータ2で反射したX線の収束角 Ω は、同モノクロメータ2の大きさ、曲率半径、X線の入射角などに依存するが、 1° 程度の収束角 Ω をもつX線を得るのは容易である。

【0029】また、上述したX線測定装置により、ブラ

ッグ角が既知の基板結晶上に成長させた混晶膜または超格子構造を有する試料を測定対象として、ロッキングカーブ測定を実施するには、図5の(c)に示すように、湾曲モノクロメータ2から反射してきたX線の試料表面Saに対する平均入射角度 λ を、上記既知のブラッグ角 θ 付近に設定すればよい。このように設定すれば、ブラッグ角 θ が既知の基板結晶から反射(回折)してきたX線のピークプロファイルを基準として、混晶膜や超格子構造から反射してきたX線のピークプロファイルを同時に得ることができる。

【0030】X線検出器3としては、X線強度を一次元または2次元で検出することができる各種のものが利用できる。例えば、イメージングプレート(IP)、X線検出用CCD、一次元PSDなどがX線検出器3として適用可能である。さて、X線反射率測定においては、X線検出器3で検出されるX線強度Iは、 $I_{min}=1\text{cps/s}$ から $I_{max}=10^6\text{cps/s}$ 程度の強度差がある。したがって、ダイナミックレンジの狭いX線検出器3では、測定不能となるおそれがある。

【0031】その場合は、図6に示すように試料Sで反射してきたX線の光路上に、X線吸収材料からなるX線吸収体5を挿入することが好ましい。試料Sで反射してきたX線は、反射角度が大きくなるにしたがい強度が小さくなる。そこで、X線吸収体5は、低い角度で反射してきたX線が透過する部分の幅を広く、反射角度の大きなX線が透過する部分の幅を小さく形成してある。これにより、強度の大きなX線の減衰率を大きく、小さな強度のX線の減衰率を小さくすることができるので、X線の強度差を小さくすることができる。X線吸収体5の具体的形状としては、例えば楔状や段付き形状などが考えられる。このようにX線吸収体5を挿入した場合は、同吸収体5によるX線の減衰率に応じて測定結果を補正し、真のX線強度を算出すればよい。

【0032】上述したX線測定装置によれば、X線源1から放射された発散X線は、湾曲モノクロメータ2に入射して単色化され、例えば $K\alpha_1$ のみが表面から反射してくる。湾曲モノクロメータ2から反射してきたX線は収束角 Ω の角度範囲を有しており、該収束角 Ω のX線が試料Sに入射する。試料SからはX線の入射角度に応じてX線が反射する。

【0033】そして、試料Sから反射してきたX線の反射角度およびX線強度を、X線検出器3で検出することにより、必要とされる全ての角度について、X線反射率測定やロッキングカーブ測定を同時に行なうことができる。このように、必要とされる全ての角度について、X

線反射率測定やロッキングカーブ測定を同時に行なうことができるため、例えば、薄膜製造工程中に本実施形態のX線測定装置を配設し、薄膜製造と並行してX線反射率測定やロッキングカーブ測定を実行することも可能となる。なお、この発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、種々の変形または応用が可能なことは勿論である。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように本発明のX線測定装置によれば、構造が簡易で設備コストの低価格化を図ることができる。また、本発明のX線測定方法によれば、試料に対し必要とされる全ての測定角度について同時にX線測定が行なえるので、測定時間を大幅に短縮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施形態に係るX線測定装置を示す平面構成図である。

【図2】同装置に適用されるヨハンソン型湾曲モノクロメータを示す平面構成図である。

【図3】同装置に適用されるヨハン型湾曲モノクロメータを示す平面構成図である。

【図4】湾曲モノクロメータによる非対称反射を実現させるための構成を示す平面構成図である。

【図5】試料に対するX線の入射角と反射角の関係を示す模式図である。

【図6】X線吸収体を挿入したX線測定装置の構成を示す平面構成図である。

【図7】X線反射率測定の原理を説明するための模式図である。

【図8】X線反射率曲線の一例を示すグラフである。

【図9】X線反射率測定の原理を説明するための他の模式図である。

【図10】X線反射率曲線の他の一例を示すグラフである。

【図11】X線反射率測定に用いられる従来のX線測定装置を示す平面構成図である。

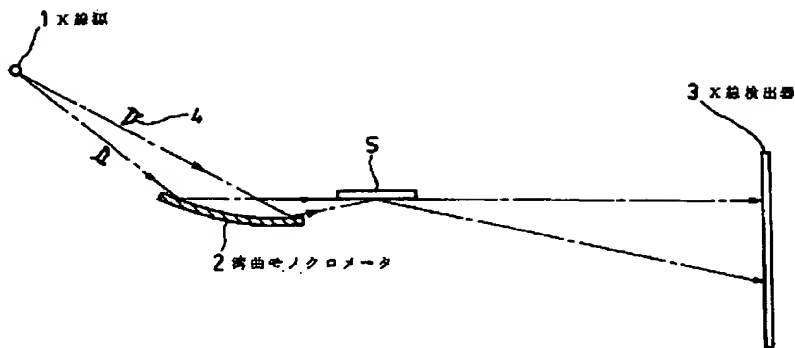
【図12】ロッキングカーブ測定に用いられる従来のX線測定装置の概要を示す平面構成図である。

【図13】ロッキングカーブの一例を示す図である。

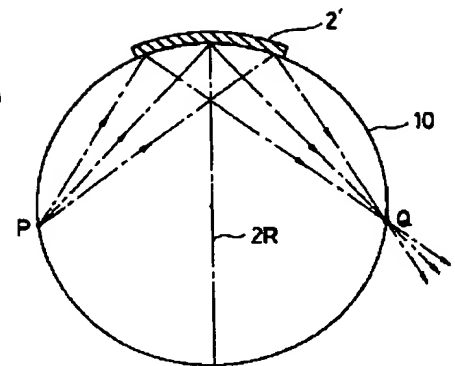
【符号の説明】

1 : X線源	2 : 湾曲モノクロメータ
3 : X線検出器	4 : スリット
5 : X線吸収体	S : 試料

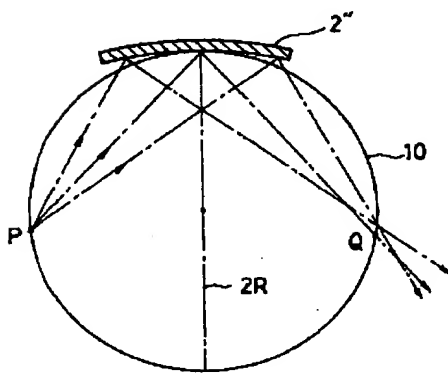
【図1】



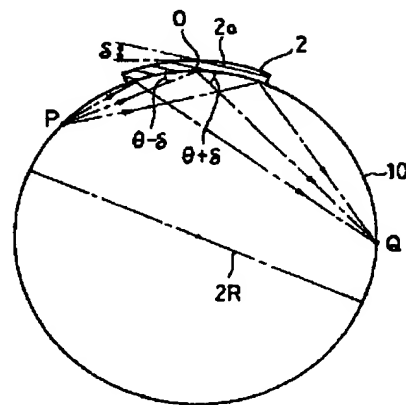
【図2】



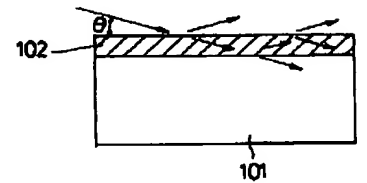
【図3】



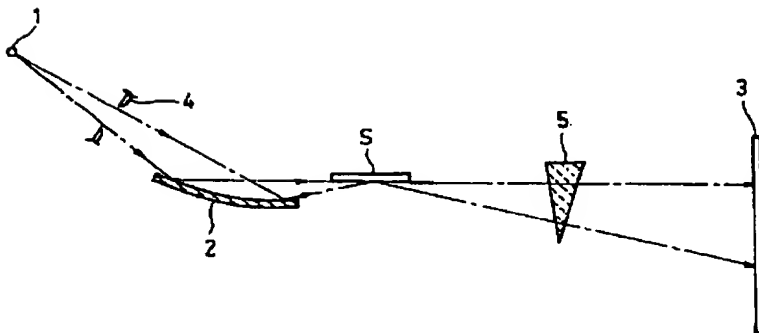
【図4】



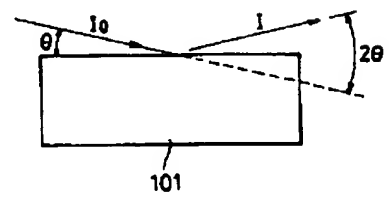
【図9】



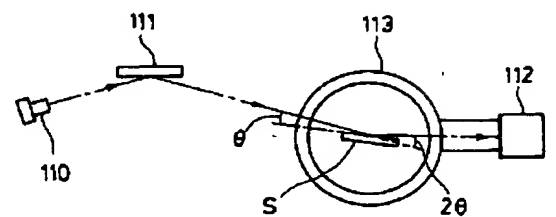
【図6】



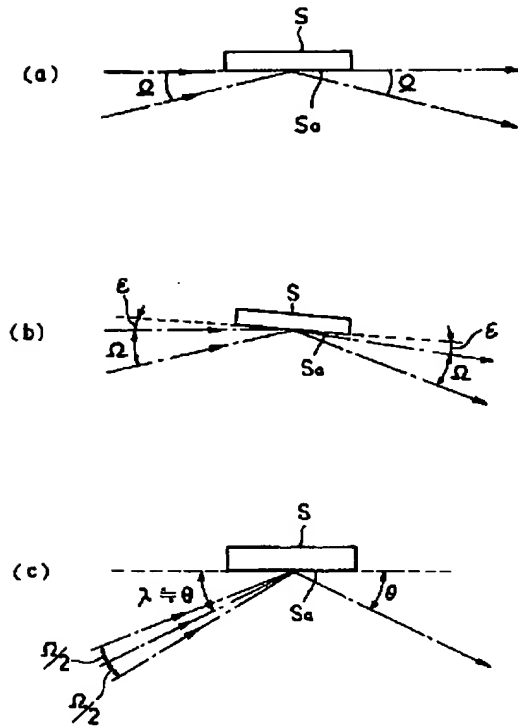
【図7】



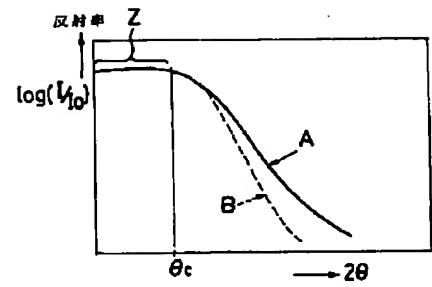
【図11】



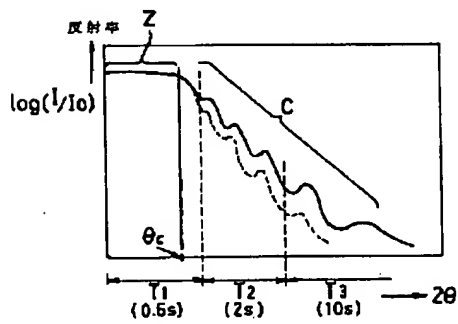
【図 5】



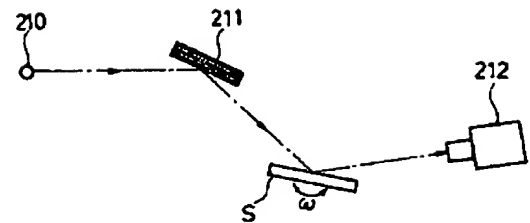
【図 8】



【図 10】



【図 12】



【図 13】

